

500,288

PCT/77C 2 9 JUL 2003

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/055837 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/03, 69/54

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/13828

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2002 (06.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 00 171.5 4. Januar 2002 (04.01.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ACKERMANN, Jochen [DE/DE]; Donnersberg 24P, 64295 Darmstadt (DE). GROPP, Udo [DE/DE]; Brahmsweg 14, 64646 Heppenheim (DE). HILTNER, Horst [DE/DE]; Wilhelm-Holzamer-Str. 10, 64646 Heppenheim (DE). LAUSCH, Hans-Rolf [DE/US]; 513 Marsland Drive, Luling, LA 70070 (US). LUNT-RIEG, Ingrid [DE/DE]; Alt-Erlenbach 24, 60437 Frankfurt (DE). SIEGERT, Hermann [DE/DE]; Burkhardstrasse 38, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). CARLOFF, Rüdiger [DE/DE]; Malvenweg 29, 64291 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF ALKYL (METH)ACRYLATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON ALKYL(METH)ACRYLATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of alkyl (meth)acrylates by transesterification of methyl (meth)acrylate with an alcohol of higher boiling point than methanol. A particular work-up technique permits a product quality not previously achieved. Furthermore, high time/space and total yields can be achieved.

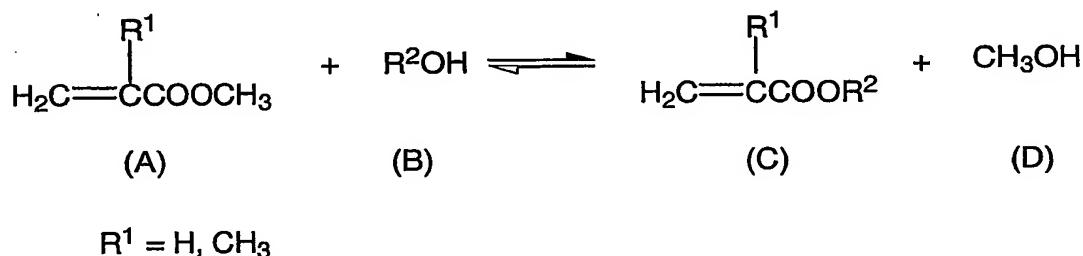
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten durch Umesterung von Methyl(meth)acrylat mit gegenüber Methanol hochsiedenden Alkoholen. Durch eine besondere Aufarbeitungstechnik werden bisher nicht erzielte Produktqualitäten erreicht. Weiterhin können sehr hohe Raum-Zeit- und Gesamt-Ausbeuten erreicht werden.

WO 03/055837 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein weiteres kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkyl(meth)acrylaten (C) durch kontinuierliche Umesterung von Methyl(meth)acrylat (A) mit Alkoholen (B) unter Freisetzung von Methanol (D) gemäß folgender Reaktionsgleichung:



worin R_2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder Arylrest mit 2 bis 12 C-Atomen steht. Als Alkohole R_2OH kommen beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Butanol oder Isobutanol, Pentanol, Cyclohexanol oder Hexanol, Heptanol, Octanol oder Isooctanol und 2-Ethylhexanol in Frage. Ferner können als Alkohole Isoborneol, Benzylalkohol, Tetrahydrofurfurol, Allylalkohol, Ethylenglycol, 3,3,4-Trimethyl-Cyclohexanol, Phenylethanol, Butylendiglycol, tert.-Butylaminoethanol, Diethylaminoethanol, Ethylentriglycol, Methylentriglycol, Butyldiglycol oder Isopropylidenglycerin verwendet werden.

Stand der Technik

Alkyl(meth)acrylate können auf verschiedene Verfahrensweisen hergestellt werden:

Durch Umsetzung von Acetoncyanhydrin mit Alkoholen in Gegenwart von Schwefelsäure oder durch Umesterung von Methyl(meth)acrylat mit Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators. Bei der Umesterung werden sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren eingesetzt. Häufig wird die Reaktion in Gegenwart von einem Tetraalkyltitanat (Tetraalkoxytitan) durchgeführt. Das bei der Reaktion frei werdende Methanol wird zur positiven Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichtes aus dem Reaktor mit Hilfe einer Destillationskolonne aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

In der Literatur sind viele diskontinuierlich durchgeführte Umesterungsverfahren (Batch-Umesterungsverfahren) in Verbindung mit unterschiedlichen Katalysatoren beschrieben.

Die Suche nach wirtschaftlicheren Verfahren führte zu der Auffindung von kontinuierlichen Umesterungsverfahren, bei denen die Edukte kontinuierlich zugeführt und die Produkte kontinuierlich abgeführt werden. Die kontinuierlichen Umesterungsverfahren haben gegenüber den diskontinuierlichen Umesterungsverfahren folgende Vorteile: Der Steuer- und Regelaufwand ist geringer, der Personalbedarf ist geringer, die Produktqualität ist besser und weniger schwankend, die Anlagenkapazität erhöht sich aufgrund des Wegfalls des sequenziellen Abarbeitens der einzelnen Herstellungsschritte (Befüllen, Reaktion, Niedersiederabtrennung, Produktabtrennung, Entleeren).

Kontinuierliche Umesterungsverfahren sind bekannt.

EP 0 960 877 (Elf Atochem S.A.) beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Methacrylatestern von Dialkylaminoalkoholen. Man setzt Dialkylaminoalkohole mit im allgemeinen Methyl(meth)acrylat um und erhält das Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat nach folgendem Verfahren:

Das Gemisch der Ausgangsstoffe (Methyl(meth)acrylat und Dialkylaminoalkohol) wird zusammen mit einem Tetraalkyltitanat als Umesterungskatalysator (beispielsweise Tetrabutyl-, Tetraethyl- oder Tetra(2-Ethylhexyl)titanat) und mindestens einem Polymerisationsinhibitor (beispielsweise Phenothiazin, tert.-Butylcatechol, Hydrochinonmonomethylether oder Hydrochinon) kontinuierlich einem Rührreaktor zugeführt, wo bei einer Temperatur von 90 – 120 °C die Umsetzung zum Dialkylamino(meth)acrylat bei gleichzeitigem kontinuierlichem Abzug des azeotropen Methyl(meth)acrylat/Methanol-Gemisches erfolgt. Das rohe Reaktionsgemisch (Rohester) wird einer ersten Destillationskolonne zugeführt, wobei man bei vermindertem Druck am Kopf der Destillationskolonne einen im wesentlichen katalysatorfreien Strom abzieht und im Sumpf der Destillationskolonne der Katalysator sowie wenig Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat abgezogen werden. Der Kopfstrom der ersten Destillationskolonne wird dann einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, bei der man unter vermindertem Druck am Kopf einen Strom von niedrigsiedenden Produkten mit wenig Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat und im Sumpf einen Strom bestehend aus hauptsächlich Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat sowie Polymerisationsinhibitor(en) abzieht, der einer dritten Destillationskolonne zugeführt wird. In der dritten Destillationskolonne wird unter vermindertem Druck eine Rektifikation durchgeführt, in der man am Kopf den gewünschten reinen Dialkylaminoalkyl(meth)acrylatester und im Sumpf im wesentlichen den

Polymerisationsinhibitor oder die Polymerisationsinhibitoren abzieht. Der Sumpfstrom der ersten Destillationskolonne wird nach weiterer Aufreinigung mit Hilfe eines Filmverdampfers genauso in den Reaktor zurückgeführt wie der Kopfstrom aus der zweiten Destillationskolonne.

Dieses Verfahren verzichtet auf eine Entwässerung der Alkohole vor dem Einsatz, was zu einer verstärkten Desaktivierung des eingesetzten Tetraalkyltitanats infolge Hydrolyse bis hin zur Bildung unerwünschter Feststoffniederschläge führen kann. Weiterhin verfügt das Verfahren über den Nachteil, dass in der ersten Destillationskolonne der Katalysator im Sumpf bei relativ hohen Temperaturen thermisch beansprucht wird. Dies kann leicht zur Zersetzung des Katalysators führen. Bei diesem Verfahren werden sowohl die nicht umgesetzten Edukte wie auch das Produkt insgesamt zweimal über Kopf rektifiziert. Dies erfordert sehr hohe Energiekosten und insgesamt 4 Rektifikationskolonnen, die zum Teil sehr groß dimensioniert sein müssen. Der Prozeß ist daher mit sehr hohen Investitions- und Betriebskosten belastet.

EP 0 968 995 (Mitsubishi Gas Chemical Comp.) beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkyl(meth)acrylsäureestern unter Verwendung einer Reaktionskolonne. Die Umesterungsreaktion erfolgt dabei direkt in einer Destillationskolonne (d.h. Reaktor und Destillationskolonne zum Abzug des Methyl(meth)acrylat/Methanol-Azeotrops bilden einen Apparat), der die Ausgangsstoffe (Methyl(meth)acrylat und Alkohol) kontinuierlich zugeführt werden. Der notwendige Katalysator, hier ebenfalls bevorzugt eine Titanverbindung, befindet sich in der Destillationskolonne. Im Fall eines homogenen Katalysators wird der Katalysator in die Destillationskolonne kontinuierlich eindosiert. Die Verwendung von homogenen Katalysatoren in einer Destillationskolonne führt jedoch aufgrund eines Spüleffektes durch den flüssigen Rücklauf in der Destillationskolonne zu einem erhöhten Katalysatorbedarf sowie bei Auftreten eines

Katalysatorfeststoffniederschlags zur Verschmutzung der Kolonneneinbauten. Im Fall eines heterogenen Katalysators befindet sich der Katalysator in der Reaktionskolonne. Die Positionierung des Katalysators in der Destillationskolonne ist allerdings nachteilig, weil in der Destillationskolonne dann ein erhöhter Druckverlust auftritt und zusätzlich für die regelmäßige Reinigung der Destillationskolonne ein sehr hoher Aufwand betrieben werden muss. Weiterhin können heterogene Katalysatoren beispielsweise infolge unerwünschter Polymerisation desaktivieren.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es also, ein kontinuierliches Verfahren zur Umesterung von (Meth)acrylsäuremethylester mit gegenüber Methanol höhersiedenden Alkoholen zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile der beiden vorgenannt beschriebenen Verfahren vermeidet. Unter (Meth)acrylsäureestern oder Alkyl(meth)acrylaten werden im folgenden Ester und Derivate der Acrylsäure und der Methacrylsäure verstanden. Weiterhin soll durch das neue Verfahren ein Produkt zur Verfügung gestellt werden, das in der Qualität besser ist als die bisher auf dem Markt befindlichen. Ferner sollen mit dem neuen Verfahren Alkyl(meth)acrylate mit möglichst wenig Aufwand und energetisch günstiger (d.h. kostengünstiger) hergestellt werden.

Gelöst werden diese sowie weitere im einzelnen nicht näher ausgeführte jedoch aus der einleitenden Erörterung des Standes der Technik ohne weiteres erschließbare oder ableitbare Aufgaben durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren ist schematisch in Figur 1 dargestellt.

Erläuterungen der Bezugszeichen Figur 1:

1. Reaktionsapparat
2. Azeotrop-Destillationskolonne
3. Niedrigsieder-Destillationskolonne
4. Hochsieder-Destillationskolonne
5. Filmverdampfer
6. Filmverdampfer
11. Methyl(meth)acrylat- und Katalysator-Feed
12. Alkohol-Feed
13. Methanol/Methyl(meth)acrylat-Azeotrop
14. Niedrigsieder-Kreislaufstrom
15. Roh-Ester
16. Rein-Ester
17. Hochsieder und Katalysator

Die Edukte Methyl(meth)acrylat (MMA, 11) und Alkohol (12) werden kontinuierlich einem geeigneten Reaktionsapparat (1) zugeführt, wobei sowohl ein einzelner Reaktionsbehälter als auch eine Kaskade von mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsbehältern eingesetzt werden kann. Es ist sinnvoll, dass alle Reaktionsbehälter einen Brüdenabzug zur Azeotrop-Destillationskolonne (2) zur Entfernung des bei der Reaktion frei werdenden Methanols besitzen.

Das als Katalysator benötigte Tetraalkyltitanat (der Tetraalkoxytitan-Gehalt in Bezug auf eingesetztes MMA beträgt bevorzugt 0,2 – 0,5 Gew.-%) wird wie der/die Polymerisationsinhibitor/en ebenfalls bevorzugt kontinuierlich in den Reaktionsapparat (1) zudosiert. Als Umesterungskatalysatoren können aber auch alle aus dem Stand der Technik bekannten Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Zirkonacetylacetonat und weitere 1.3-Diketonate des Zirkons in Frage, ferner können Mischungen aus Alkalimetallcyanaten oder Alkalimetallthiocyanaten und Alkalimetallhalogeniden eingesetzt werden, ferner Zinkverbindungen, Erdalkalimetalloxide oder Erdalkalimetallhydroxide, wie beispielsweise CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder Gemische aus den vorstehend genannten Verbindungen, ferner Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallalkoxide und Lithiumchlorid und Lithiumhydroxid, es können auch Gemische aus den vorstehend genannten Verbindungen mit den vorstehend genannten Erdalkaliverbindungen und den Li-Salzen eingesetzt werden, Dialkylzinnoxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallcarbonate zusammen mit quartären Ammoniumsalzen, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumhydroxid oder Hexadecyltrimethylammoniumbromid, ferner Mischkatalysatoren aus Diorganylzinnoxid und Organylzinnhalogenid, saure Ionenaustauscher, Phosphormolybdän-Heteropolysäuren, Titanalkoholate, Chelatverbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen oder Zink mit 1.3-Di-Carbonylverbindungen,

Bleiverbindungen, wie beispielsweise Bleioxide, Bleihydroxide, Bleialkoxide, Bleicarbonat oder Bleisalze von Carbonsäuren.

Als Polymerisationsinhibitor kommt beispielsweise Hydrochinonmonomethylether in Verbindung mit Sauerstoff in Frage.

Der eingesetzte Alkohol kann Wasser enthalten. Die Menge an Wasser im eingesetzten Alkohol liegt im Falle von n-Butanol zwischen 50 und 500 ppm (0,05 - 0,005 Gew.-%). Der Alkohol wird vor dem Eintreten in den Reaktionsapparat bevorzugt über die Azeotrop-Kolonne (2) destillativ entwässert. Dabei wird das im Alkohol enthaltene Wasser über Kopf abgezogen. Zur Vermeidung einer Verunreinigung des Methanol/MMA-Azeotrops (13) mit dem eingesetzten Alkohol erfolgt die Aufgabe des Alkohols bevorzugt im unteren Teil der Destillationskolonne (2). Der eingesetzte Alkohol kann auch auf andere Art und Weise entwässert werden:

- durch eine vorgeschaltete Entwässerungs-Destillationskolonne oder
- durch Behandlung mit einem Entwässerungsmittel, wie beispielsweise ein Molekularsieb, oder
- durch ein Membrantrennverfahren, wie beispielsweise eine Pervaporation.

Die Entwässerung ist daher bedeutsam, da das im Alkohol enthaltene Wasser zur irreversiblen Schädigung des Katalysators (z.B. Tetraalkyltitanat) im Reaktor führen kann. Durch diesen Entwässerungsschritt vermeidet man die Hydrolyse des Katalysators und die damit entstehenden Kosten durch erhöhte Katalysatoreinsatzmengen und durch Probleme mit Feststoffniederschlägen. Die Umsetzung erfolgt im Reaktionsapparat bei einer Temperatur im Bereich zwischen 80 und 160 °C. Bevorzugt ist der Temperaturbereich zwischen 110 und 135 °C. Zur positiven Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichtes wird

das bei der Reaktion frei werdende Methanol über die Destillationskolonne (2) aus dem Reaktionsgemisch als Azeotrop mit MMA abgezogen (13). Die Reaktionsmischung, welche größtenteils aus dem Produkt-Alkyl(meth)acrylat, nicht umgesetztem MMA und Alkohol sowie geringen Mengen Methanol, dem Katalysator, den Polymerisationsinhibitoren und einem sehr geringen Anteil an Nebenprodukten besteht, wird nach ca. 0,5 – 3 Stunden Reaktorverweilzeit (bevorzugt ist eine Verweilzeit von 0,75 – 1,5 Stunden) einer kontinuierlich betriebenen Niedersieder-Destillationskolonne (3) zugeführt. Dort erfolgt bei vermindertem Druck, bevorzugt im Bereich von 20 – 200 mbar, die Abtrennung der in Bezug auf den Produktester niedrigsiedenden Komponenten, vorwiegend Methanol, MMA und nicht umgesetzter Edukt-Alkohol. Diese werden über den Kopf der Destillationskolonne abgezogen und in den Reaktorbereich zurückgeführt (14). Durch diesen Kreislaufstrom wird garantiert, dass, bezogen auf den gesamten Prozess, praktisch vollständiger Umsatz in Bezug auf die Edukte MMA und Alkohol vorliegt. Der im Sumpf der Destillationskolonne (3) anfallende mit Katalysator, Polymerisationsinhibitor und hochsiedenden Nebenprodukten noch verunreinigte Roh-Ester (15) enthält vorzugsweise > 98 Gew.-% Produktester und wird zur Aufarbeitung einer weiteren Vakuumdestillationsstufe (4, 5), welche im bevorzugten Druckbereich zwischen 20 und 200 mbar arbeitet, kontinuierlich zugeführt. Hier erfolgt die kontinuierliche destillative Abtrennung des hochreinen Produktesters als Kopfprodukt (16).

Verwendet man zur Abtrennung des Katalysators und der Polymerisationsinhibitoren sowie der hochsiedenden Nebenprodukte aus dem Roh-Ester (15) eine konventionelle Vakuumdestillationskolonne wie im Stand der Technik beschrieben, so kommt es im Sumpf der Kolonne infolge unzulässig hoher thermischer Belastung zu einer Zersetzung des Katalysators und damit zu einer Freisetzung des Eduktalkohols und teilweise auch zu einer Bildung von Ethern des Eduktalkohols.

Beide Verbindungen (Eduktalkohol und Ether des Eduktalkohols) stellen in Bezug auf den Produktester niedrigsiedende Komponenten dar und gelangen somit als Verunreinigung in den Produktester, wodurch die Produktqualität deutlich gesenkt wird. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass man zur Abtrennung des Produktesters vom Katalysator und den Polymersiationsinhibitoren sowie den hochsiedenden Nebenprodukten einen Apparat mit schonender Filmverdampfung (5) einsetzt. Als geeignete Apparate sind hierfür Fallfilm-, Dünnschicht- und Kurzwegverdampfer bekannt.

Zum Erreichen der höchsten Produktester-Reinheit (Produktester > 99,9 Gew.-%, Alkohol < 120 ppm, MMA < 10 ppm, Ether < 5 ppm, Farbzahl (Apha) < 1) dient eine weitere, nachgeschaltete Hochsieder-Destillationsstufe (4). Hierbei hat ein einzelner Apparat mit Filmverdampfung aber den Nachteil, eine unzureichende Reinigungsleistung zu bieten, so dass hochsiedende Nebenprodukte mit in den Rein-Produktester (16) gelangen. Dieses Problem wird dadurch gelöst, dass zur Abtrennung der hochsiedenden Nebenprodukte vom Rein-Produktester oberhalb des Apparates mit Filmverdampfung eine Vakuumrektifikationskolonne (4) angeordnet wird.

Nach Abtrennung des Katalysators und der Polymerisationsinhibitoren sowie der hochsiedenden Nebenprodukte aus dem Roh-Ester verbleibt ein gewisser Anteil an Produktester im Sumpfprodukt, damit der Sumpfabstrom noch gut fließ- und förderfähig bleibt. Um bei der Ausschleusung von Katalysator und hochsiedenden Nebenprodukten (17) den Verlust an Produktester zu minimieren, sollte eine Vakuum-Eindampfstufe, welche im bevorzugten Druckbereich von 20 – 200 mbar arbeitet, nachgeschaltet werden (6). Für diese Aufgabe kommt wiederum ein Apparat mit Filmverdampfung in Frage. Als geeignete Apparate sind hierfür wiederum Fallfilm-, Dünnschicht- und Kurzwegverdampfer bekannt. Der an der Eindampfstufe über Kopf abgeführte Produktester erfüllt aufgrund eines unzulässigen Gehaltes an hochsiedenden Komponenten nicht die geforderte Spezifikation für den Rein-Produktester. Weiterhin enthält er aufgrund der thermischen Zersetzung des Katalysators

noch Eduktalkohol und teilweise auch Ether des Eduktalkohols. Aus diesen Gründen kann der Destillatstrom mit dem Ziel, den darin enthaltenen Produktester zu gewinnen, nicht direkt in die Hochsieder-Destillationskolonne (4) zurückgeführt werden, vielmehr muss die Rückführung zum Reaktionsapparat (1) oder vorteilhaft zur Niedersieder-Destillationskolonne (3) erfolgen, um die Niedersieder vor der ersten Eindampfstufe (5) abzutrennen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Die aufgeführten Beispiele wurden in einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab durchgeführt (Stunden-Durchsatz: 6 – 8 kg Feed (MMA und Alkohol) bzw. 5 – 6 kg Produktester). Der Aufbau der Versuchsanlage war wie in Figur 1 dargestellt bzw. in der Verfahrensbeschreibung beschrieben.

Als Reaktionsapparat (1) wurde ein mit Wasserdampf beheizter, nicht mechanisch gerührter Edelstahl-Reaktionskessel mit einem maximalen Füllvolumen von 15 l verwendet. Der Reaktor war über eine Brüdenleitung mit einer oberhalb montierten Azeotrop-Destillationskolonne (2) verbunden. Bei der Azeotrop-Destillationskolonne (Kopfdruck = 1 bar_{abs}) handelte es sich um eine mit H = 2 m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Glaskolonne mit einem Durchmesser von D = 0,1 m. In der Kolonnenmitte (H = 1 m) befand sich der Zulauf für den Eduktalkohol. Der Reaktorabstrom wurde einer Niedersieder-Destillationskolonne (3) kontinuierlich zugeführt. Bei dieser Destillationskolonne handelte es sich um eine mit H = 3,8 m Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = 120 mbar_{abs}) mit einem Durchmesser von D = 0,1 m. Der Zulauf befand sich auf H = 2 m. Die Sumpfbeheizung erfolgte mit Wasserdampf. Der kondensierte Kopfaustrag (Kreislaufstrom) (14) wurde kontinuierlich zum Reaktor zurückgeführt. Statt des in Figur 1 dargestellten Fallfilmverdampfers (5) kam bei der kontinuierlichen Aufarbeitung des Sumpfabstroms der Niedersieder-Destillationskolonne (15) ein mit Thermalöl beheizter

Glasdünnschichtverdampfer mit einer Verdampferfläche von $A = 0,1 \text{ m}^2$ zum Einsatz. Die Brüden dieses Glasdünnschichtverdampfers wurden kontinuierlich in eine oberhalb montierte Hochsieder-Destillationskolonne (4) geleitet. Es handelte sich dabei um eine mit $H = 0,5 \text{ m}$ Sulzer CY Metalldrahtgewebepackungen bestückte Technikums-Vakuumglaskolonne (Kopfdruck = $120 \text{ mbar}_{\text{abs}}$) mit einem Durchmesser von $D = 0,05 \text{ m}$. Der Sumpfabstrom wurde einem zweiten, kleineren, ebenfalls mit Thermalöl beheizten Glasdünnschichtverdampfer (6) (Kopfdruck = $120 \text{ mbar}_{\text{abs}}$) mit einer Verdampferfläche von $A = 0,02 \text{ m}^2$ kontinuierlich zugeführt. Die Brüden dieses zweiten Glasdünnschichtverdampfers wurden auskondensiert und vereinigt mit dem Reaktorabstrom der Niedersieder-Destillationskolonne kontinuierlich zugeführt. Der Sumpfabstrom (17) wurde kontinuierlich aus dem Prozess ausgeschleust.

Die Dosierung der Edukte (MMA und Alkohol) erfolgte kontinuierlich mittels Kolben-Dosierpumpen, wobei der Katalysator (Tetraalkyltitanat) im (per Spezifikation wasserfreien) MMA-Feed gelöst zudosiert wurde. Der MMA/Katalysator-Feed wurde dem Reaktor direkt zugeführt, der Alkohol-Feed wurde (auf Kolonneninnentemperatur) vorgewärmt auf die Mitte der Azeotrop-Destillationskolonne aufgegeben.

Die kontinuierliche Zugabe von $50 - 100 \text{ g/h}$ Stabilisatorlösung ($0,2 \text{ Gew.-%}$ Hydrochinonmonomethylether in MMA bzw. Produkttester) erfolgte mit Hilfe von Schlauchpumpen in den Rücklaufstrom der Destillationskolonnen.

Die kontinuierliche Förderung der Stoffströme zwischen den Anlagenteilen erfolgte entweder mit Hilfe von Kolben-Dosierpumpen oder durch die Saugwirkung des Vakuums. Zwischenbehälter (Puffervolumina) wurden soweit als möglich vermieden.

Die Zusammensetzung der Stoffströme (MMA-, Alkohol-, MeOH- und Produkttester-Gehalt) wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen bestimmt.

Beispiel 1 (Kontinuierliche Herstellung von n-Butylmethacrylat):

Zur kontinuierlichen Herstellung von n-Butylmethacrylat (n-BuMA) wurden dem Reaktionskessel 4 kg/h MMA/Katalysator-Feed mit einem Gehalt an Tetra-n-Butyltitanat ($\text{Ti}(\text{n-OBu})_4$) von 0,45 Gew.-% und 2,7 kg/h n-BuOH-Feed zudosiert. Weiterhin floß dem Reaktor der Kreislaufückstrom vom Kopf der Niedersieder-Destillationskolonne kontinuierlich zu (2,8 kg/h mit folgender Zusammensetzung: 1,0 Gew.-% n-BuMA, 38,3 Gew.-% n-BuOH, 57,3 Gew.-% MMA und 3,4 Gew.-% MeOH). Das molare MMA:n-BuOH-Verhältnis im Reaktorzulauf betrug 1,1:1. Bei einer Reaktorverweilzeit von 1 h und einem MMA/MeOH-Azeotropabzug von 1,5 kg/h stellte sich eine Reaktortemperatur von 115 °C ein. Die Zusammensetzung des MMA/MeOH-Azeotrops betrug 82 Gew.-% MeOH, 18 Gew.-% MMA und < 5 ppm n-BuOH. Der resultierende Reaktorabstrom von 8 kg/h setzte sich wie folgt zusammen: 64,6 Gew.-% n-BuMA, 13,5 Gew.-% n-BuOH, 20,3 Gew.-% MMA, 1,3 Gew.-% MeOH und 0,3 Gew.-% Nebenprodukte. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors bezogen auf n-BuMA betrug somit 570 kg/h/m³. Aufgrund nahezu vollständiger Abtrennung der in bezug auf n-BuMA niedrigsiedenden Komponenten wurde im Sumpfaustrag der Niedersieder-Destillationskolonne ein Rohester erhalten (5,8 kg/h), der bereits > 99,5 Gew.-% n-BuMA sowie den gesamten Katalysator und Stabilisator enthielt. Die Ausbeute an n-BuOH bezogen auf den gesamten Prozess betrug folglich nahezu 100 %. Die Ausbeute an MMA bezogen auf den gesamten Prozess betrug abzüglich des zuvor einkalkulierten MMA-Verlustes über das MMA/MeOH-Azeotrop ebenfalls nahezu 100 %. Bei einem Eindampfverhältnis (Verhältnis von Brüden- zu Feedstrom) im ersten, größeren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % werden am Kopf der Hochsieder-Destillationskolonne schließlich 5,1 kg/h Rein-n-BuMA mit folgender Zusammensetzung gewonnen: > 99,92 Gew.-% n-BuMA, < 120 ppm n-BuOH, < 10 ppm MMA, < 5 ppm Di-n-Butylether, Farbzahl (Apha) < 0,2. Bei einem Eindampfverhältnis im zweiten, kleineren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % beträgt die Gesamt-Ausschleusung des Prozesses (Katalysator, Stabilisator,

hochsiedende Nebenprodukte, n-BuMA) 0,1 kg/h und der Ausbeuteverlust an n-BuMA bezogen auf das produzierte Rein-n-BuMA < 0,5 Gew.-%.

Beispiel 2 (Kontinuierliche Herstellung von Iso-Butylmethacrylat):

Zur kontinuierlichen Herstellung von Iso-Butylmethacrylat (i-BuMA) wurden dem Reaktionskessel 3,4 kg/h MMA/Katalysator-Feed mit einem Gehalt an Tetra-i-Butyltitanat ($\text{Ti}(\text{i-OBu})_4$) von 0,56 Gew.-% und 2,36 kg/h i-BuOH-Feed zudosiert. Weiterhin floß dem Reaktor der Kreislaufückstrom vom Kopf der Niedrigsieder-Destillationskolonne kontinuierlich zu (2,4 kg/h mit folgender Zusammensetzung: 6,2 Gew.-% i-BuMA, 35,3 Gew.-% i-BuOH, 56,3 Gew.-% MMA und 2,2 Gew.-% MeOH). Das molare MMA:i-BuOH-Verhältnis im Reaktorzulauf betrug 1,1:1. Bei einer Reaktorverweilzeit von 1,2 h und einem MMA/MeOH-Azeotropabzug von 1,26 kg/h stellte sich eine Reaktortemperatur von 115 °C ein. Die Zusammensetzung des MMA/MeOH-Azeotrops betrug 82 Gew.-% MeOH, 18 Gew.-% MMA und < 5 ppm i-BuOH. Der resultierende Reaktorabstrom von 6,9 kg/h setzte sich wie folgt zusammen: 67,3 Gew.-% i-BuMA, 12,0 Gew.-% i-BuOH, 19,4 Gew.-% MMA, 0,8 Gew.-% MeOH und 0,5 Gew.-% Nebenprodukte. Die Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors bezogen auf i-BuMA betrug somit 516 kg/h/m³. Aufgrund nahezu vollständiger Abtrennung der in bezug auf i-BuMA niedrigsiedenden Komponenten wurde im Sumpfaustrag der Niedrigsieder-Destillationskolonne ein Rohester erhalten (5,0 kg/h), der bereits > 99,5 Gew.-% i-BuMA sowie den gesamten Katalysator und Stabilisator enthielt. Die Ausbeute an i-BuOH bezogen auf den gesamten Prozess betrug folglich nahezu 100 %. Die Ausbeute an MMA bezogen auf den gesamten Prozess betrug abzüglich des zuvor einkalkulierten MMA-Verlustes über das MMA/MeOH-Azeotrop ebenfalls nahezu 100 %. Bei einem Eindampfverhältnis (Verhältnis von Brüden- zu Feedstrom) im ersten, größeren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % werden am Kopf der Hochsieder-Destillationskolonne schließlich 4,5 kg/h Rein-i-BuMA mit folgender Zusammensetzung gewonnen: > 99,9 Gew.-% i-BuMA, < 150 ppm i-BuOH, < 10 ppm MMA, 0 ppm Di-i-Butylether, Farbzahl (Apha) < 0,2. Bei einem

Eindampfverhältnis im zweiten, kleineren Dünnschichtverdampfer von ca. 90 % beträgt die Gesamt-Ausschleusung des Prozesses (Katalysator, Stabilisator, hochsiedende Nebenprodukte, i-BuMA) 0,05 kg/h und der Ausbeuteverlust an i-BuMA bezogen auf das produzierte Rein-i-BuMA < 0,5 Gew.-%.

PATENTANSPRÜCHE

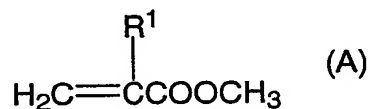
1. Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Herstellung von (Meth)acrylsäurealkylestern der Formel (C),



worin R_1 für eine H- oder CH_3 -Gruppe und R_2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder Arylrest mit 2 bis 12 C-Atomen steht, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (B),



wobei R_2 die oben angegebene Bedeutung besitzt, mit Methyl(meth)acrylat (A),



worin R_1 für eine H- oder CH_3 -Gruppe steht, in Gegenwart eines Umesterungskatalysators und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinhibitors in einer Apparatur zur kontinuierlichen Umesterung,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Reaktanden einem geeigneten Reaktionsapparat (1) kontinuierlich zugeführt werden und dass das bei der Reaktion entstehende Methanol als azeotropes Methanol/Methyl(meth)acrylat-Gemisch (13) kontinuierlich mit Hilfe einer Destillationskolonne (2) abgezogen wird und außerdem:

- das Reaktionsgemisch kontinuierlich aus dem Reaktionsapparat in eine Destillationskolonne (3) geführt wird, wobei durch Destillation

unter vermindertem Druck über Kopf die leicht flüchtigen Komponenten (A, B, Methanol) und ein sehr geringer Anteil Produktester (C) abgezogen und in den Reaktionsapparat zurückgeführt werden und aus dem Sumpf der Kolonne der Produktester (C) zusammen mit dem Katalysator und den Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedenden Nebenprodukten abgezogen werden;

- der Sumpfstrom (15) aus der Destillationskolonne (3) einem Verdampfer (5) kontinuierlich zugeführt wird, wobei durch Destillation unter vermindertem Druck der Produktester (C) vom Katalysator und den Polymerisationsinhibitoren sowie hochsiedenden Nebenprodukten getrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Brüdenstrom des Verdampfers (5) einer Destillationskolonne (4) kontinuierlich zugeführt wird, wobei durch Destillation unter vermindertem Druck über Kopf der hochreine Produktester (C) (16) abgeführt wird und über den Sumpf der Katalysator und die Polymerisationsinhibitoren sowie die hochsiedenden Nebenprodukte mit einem kleinen Teil Produktester (C) abgezogen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Sumpfstrom der Destillationskolonne (4) bzw. des Verdampfers (5) einem weiteren Filmverdampfer (6) kontinuierlich zugeführt wird, wobei durch Destillation unter vermindertem Druck über den Sumpf der Katalysator und die Polymerisationsinhibitoren sowie die hochsiedenden Nebenprodukte abgezogen werden und über Kopf der verbleibende Produktester (C) abgeführt und zur Destillationskolonne (3) oder zum Reaktionsapparat (1) zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Alkohol (B) zur Entwässerung über die Destillationskolonne (2) dem Reaktionsapparat zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das molare Verhältnis von Methyl(meth)acrylat zu Alkohol im Zulauf zum Reaktor zwischen 1 und 2, vorzugsweise 1,05 - 1,15 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Umesterungskatalysator ein Tetraalkyltitanat einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Katalysator in einer Menge von 0,1 – 2 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes MMA, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Katalysator in einer Menge von 0,2 – 1 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes MMA, eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Polymerisationsinhibitor entweder Phenothiazin, Tertiärbutylcatechol, Hydrochinonmonomethylether, Hydrochinon oder deren Gemische einsetzt, wobei die Menge des Inhibitor zwischen 100 und 5000 ppm, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Polymerisationsinhibitor zusätzlich noch Sauerstoff verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Alkohol vorzugsweise n-Butanol oder Iso-Butanol verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Druck in der ersten Destillationskolonne (3) zwischen 20 und 200 mbar beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Druck in der zweiten Destillationskolonne (4) und in den Filmverdampfern (5) (6) zwischen 20 und 200 mbar beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verweilzeit im Reaktionsapparat zwischen 0,5 und 1,5 Stunden beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Verdampfer (5) ein Filmverdampfer ist.

16. Verfahren nach Anspruch 3,

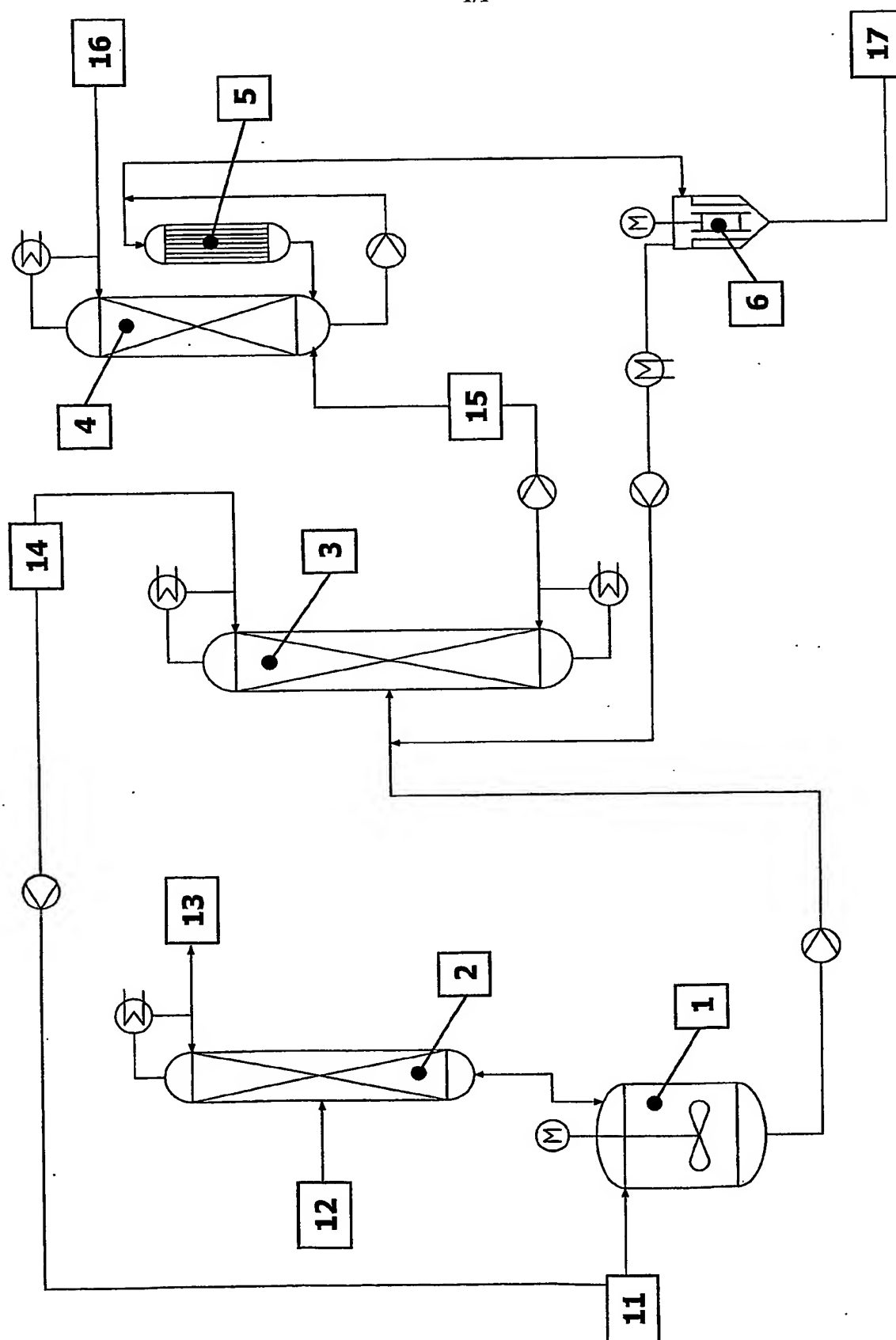
dadurch gekennzeichnet,

dass die Verdampfer (5) und der Verdampfer (6) Filmverdampfer sind.

17. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass man das man als Alkohol 2-Ethylhexanol verwendet.



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/03 C07C69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 072 027 A (KOBAYASHI AKIHIRO ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 3, line 60 -column 4, line 62; example 1	1-17
A	EP 0 902 017 A (ROHM & HAAS) 17 March 1999 (1999-03-17) claim 1	1-17
A	EP 0 968 995 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 5 January 2000 (2000-01-05) cited in the application claim 1; example 1	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2003

Date of mailing of the international search report

28/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/13828

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5072027	A	10-12-1991	JP	2101042 A	12-04-1990
			JP	2101043 A	12-04-1990
			JP	2101044 A	12-04-1990
<hr/>					
EP 0902017	A	17-03-1999	AU	743962 B2	14-02-2002
			AU	8186598 A	11-03-1999
			BR	9803260 A	02-05-2000
			CN	1218023 A	02-06-1999
			DE	69811802 D1	10-04-2003
			EP	0902017 A1	17-03-1999
			JP	11171831 A	29-06-1999
			US	6509494 B1	21-01-2003
			ZA	9807780 A	01-03-1999
<hr/>					
EP 0968995	A	05-01-2000	JP	2000016966 A	18-01-2000
			DE	69902609 D1	02-10-2002
			DE	69902609 T2	30-01-2003
			EP	0968995 A1	05-01-2000
			KR	2000011362 A	25-02-2000
			US	6147252 A	14-11-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C67/03 C07C69/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 072 027 A (KOBAYASHI AKIHIRO ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) Spalte 3, Zeile 60 -Spalte 4, Zeile 62; Beispiel 1	1-17
A	EP 0 902 017 A (ROHM & HAAS) 17. März 1999 (1999-03-17) Anspruch 1	1-17
A	EP 0 968 995 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 5. Januar 2000 (2000-01-05) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5072027	A	10-12-1991	JP	2101042 A	12-04-1990
			JP	2101043 A	12-04-1990
			JP	2101044 A	12-04-1990
EP 0902017	A	17-03-1999	AU	743962 B2	14-02-2002
			AU	8186598 A	11-03-1999
			BR	9803260 A	02-05-2000
			CN	1218023 A	02-06-1999
			DE	69811802 D1	10-04-2003
			EP	0902017 A1	17-03-1999
			JP	11171831 A	29-06-1999
			US	6509494 B1	21-01-2003
EP 0968995	A	05-01-2000	ZA	9807780 A	01-03-1999
			JP	2000016966 A	18-01-2000
			DE	69902609 D1	02-10-2002
			DE	69902609 T2	30-01-2003
			EP	0968995 A1	05-01-2000
			KR	2000011362 A	25-02-2000
			US	6147252 A	14-11-2000